

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/NL04/000828

International filing date: 29 November 2004 (29.11.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: JP2003-408025
Filing date: 05 December 2003 (05.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 01 April 2005 (01.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

J10519
PCT/NL 2004 / 000828

09.03.05

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 2 月 5 日
Date of Application:

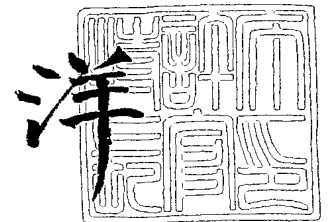
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 4 0 8 0 2 5
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 4 0 8 0 2 5]

出 願 人 J S R 株式会社
Applicant(s): 日本特殊コーティング株式会社

2 0 0 5 年 2 月 2 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特 2 0 0 5 - 3 0 1 2 7 3 2

【書類名】 特許願
【整理番号】 P05751512
【あて先】 特許庁長官 殿
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号 J S R 株式会社内
 【氏名】 二見 聡
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号 J S R 株式会社内
 【氏名】 山口 佳一
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号 J S R 株式会社内
 【氏名】 田辺 隆喜
【特許出願人】
 【識別番号】 000004178
 【氏名又は名称】 J S R 株式会社
【特許出願人】
 【識別番号】 592109732
 【氏名又は名称】 日本特殊コーティング株式会社
【代理人】
 【識別番号】 110000084
 【氏名又は名称】 特許業務法人アルガ特許事務所
 【代表者】 高野 登志雄
【選任した代理人】
 【識別番号】 100068700
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 有賀 三幸
【選任した代理人】
 【識別番号】 100077562
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 高野 登志雄
【選任した代理人】
 【識別番号】 100096736
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 中嶋 俊夫
【選任した代理人】
 【識別番号】 100089048
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 浅野 康隆
【選任した代理人】
 【識別番号】 100101317
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 的場 ひろみ
【選任した代理人】
 【識別番号】 100117156
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 村田 正樹
【選任した代理人】
 【識別番号】 100111028
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 山本 博人

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 164232

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 特許請求の範囲 1

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

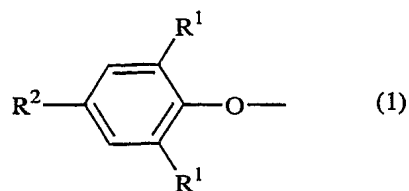
【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

次の成分 (A) ~ (D) :

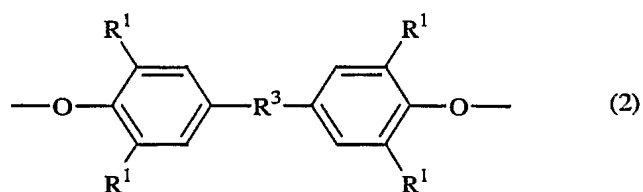
(A) 式 (1)

【化 1】



および式 (2)

【化 2】



(式 (1) および式 (2) において R^1 は水素原子、またはフッ素を除くハロゲン原子を示し、 R^2 は水素原子、フッ素を除くハロゲン原子、 $Ph-C(CH_3)_2-$ 、 $Ph-$ 、または炭素数 1 ~ 20 のアルキル基を示し、 R^3 は $-CH_2-$ 、 $-S-$ または $-C(CH_3)_2-$ を示す)

で表される構造を有する (メタ) アクリレートのうち少なくとも一種、

(B) (A) と異なる 3 官能以上の (メタ) アクリレート、

(C) 光ラジカル重合開始剤、

(D) 水酸基価が 10 ~ 100 のポリカーボネートポリオール

を含有し、かつ、組成物中の全アクリル系成分の 5 ~ 50 重量%がメタクリレート化合物であることを特徴とする光硬化性組成物。

【請求項 2】

硬化物の 25℃における屈折率が 1.55 以上である請求項 1 に記載の光硬化性組成物

。

【請求項 3】

硬化物の軟化点が 40℃以上である請求項 1 又は 2 に記載の光硬化性組成物。

【請求項 4】

光学部材形成用である請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項記載の光硬化性組成物。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項記載の光硬化性組成物を硬化させてなる光学部材。

【書類名】明細書

【発明の名称】光硬化性組成物および光学部材

【技術分野】

【0001】

本発明は、光硬化性組成物に関する。さらに詳しくは、液晶表示装置のバックライトに使用されるプリズムレンズシート、プロジェクションテレビ等のスクリーンに使用されるフレネルレンズシートやレンチキュラレンズシート等のレンズシートのレンズ部、またはこのようなシートを用いたバックライト等の光学部材形成に有用な光硬化性組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、フレネルレンズ、レンチキュラーレンズ等のレンズは、プレス法、キャスト法等の手法により製造されてきたが、両手法ともレンズの製作に長い時間を要し、生産性が悪かった。このような問題点を解決するために、近年、紫外線硬化性樹脂を用いてレンズを製作する検討がなされている。具体的には、レンズ形状の付いた金型と透明樹脂基板との間に紫外線硬化性組成物を流し込み、基板側より紫外線を照射し、該組成物を硬化させることで短時間でレンズを製造することができる。

しかしながら、最近、硬質のレンズシートにおいて、その製造時にシートに反りが生じたり、あるいはレンズシートが使用条件により60℃程度の高温下で使用されその後室温に戻された際にレンズ形状が変形し、得られる映像に歪みが生じる場合があるという問題があった（特許文献1）。

レンズシートに耐熱性を付与する目的では、多官能（メタ）アクリレートモノマーを多用することにより硬化物中の架橋密度を上げる手法を挙げることができるが（特許文献2）、硬化物の軟化点が増大させることができる、すなわち、耐熱性が改善される効果を有する反面、硬化時の反りが増加するという欠点があった。このため、硬化時の反りを抑制しつつ良好な耐熱性が得られる技術が望まれていた。

【0003】

【特許文献1】特開平06-16732号公報

【特許文献2】特開2003-48942号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

従って、本発明の目的は、耐熱性に優れ、かつ反りの小さい、特に光学部材として有用な硬化物を与える光硬化性組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0005】

そこで本発明者は、種々検討した結果、特定の構造を有する（メタ）アクリレートを少なくとも2種、および光ラジカル重合開始剤を組み合わせた光硬化性組成物であって、組成物中の全アクリル系成分の5～50重量%がメタクリレート化合物であるものが、変形が小さく、かつ耐熱性に優れ、特に光学部材に有用な硬化物を与えることを見出し、本発明を完成した。

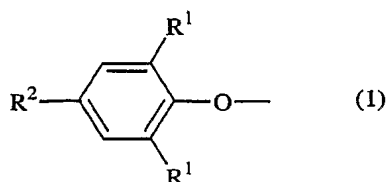
【0006】

すなわち、本発明は、次の成分（A）～（D）：

（A）式（1）

【0007】

【化1】

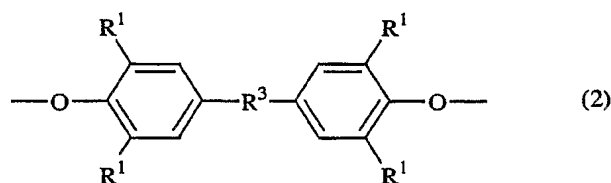


【0008】

および式 (2)

【0009】

【化2】



【0010】

(式 (1) および式 (2) において R^1 は水素原子、またはフッ素を除くハロゲン原子を示し、 R^2 は水素原子、フッ素を除くハロゲン原子、 $\text{Ph}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $\text{Ph}-$ 、または炭素数 1～20 のアルキル基を示し、 R^3 は $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{S}-$ または $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ を示す)

で表される構造を有する (メタ) アクリレートのうち少なくとも一種、

(B) (A) と異なる 3 官能以上の (メタ) アクリレート、

(C) 光ラジカル重合開始剤、

(D) 水酸基価が 10～100 のポリカーボネートポリオール

を含有し、かつ、組成物中の全アクリル系成分の 5～50 重量%がメタクリレート化合物であることを特徴とする光硬化性組成物；並びに当該光硬化性組成物を硬化させてなる光学部材を提供するものである。

【発明の効果】

【0011】

本発明の光硬化性組成物から得られる硬化物は、高屈折率を保持しつつ、耐熱性に優れ、かつ変形が小さいので、プリズムレンズシート等の光学部材として特に有用である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

本発明に使用される (A) 成分は、前記式 (1) および (2) で表される構造を有する (メタ) アクリレートのうち少なくとも一種である。

【0013】

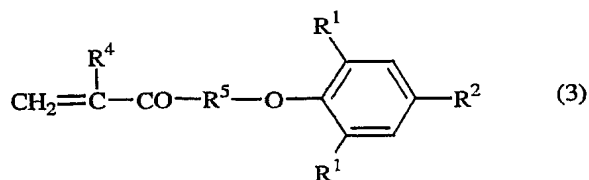
式 (1) および (2) 中、 R^1 で示されるフッ素原子以外のハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子が挙げられ、このうち臭素原子が好ましい。

【0014】

式 (1) の構造を有する (メタ) アクリレートとしては、次式 (3)

【0015】

【化3】



【0016】

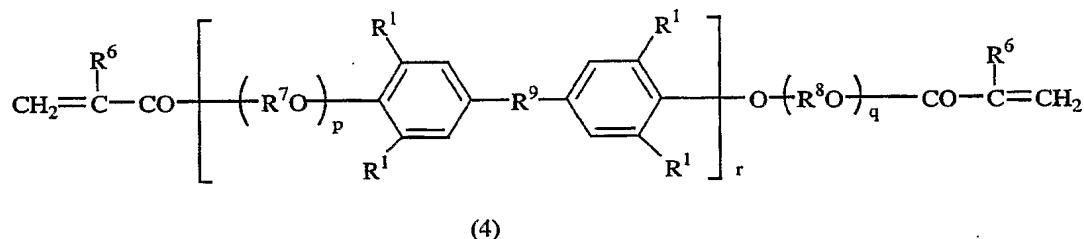
(式中、 R^4 は水素原子またはメチル基を示し、 R^5 は $-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_m-$ 、 $-(\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3))_n-$ または $-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$ を示し、 m および n はそれぞれ0~10の数値を示し、 R^1 および R^2 は前記と同じ)で表される化合物が好ましい。

【0017】

また、式(2)の構造を有する(メタ)アクリレートとしては、式(4)

【0018】

【化4】



【0019】

(式中、 R^6 は水素原子またはメチル基を示し、 R^7 および R^8 は $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ または $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$ を示し、 R^9 は $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{S}-$ または $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ を示し、 p 、 q および r はそれぞれ0~10の数値を示し、 R^1 は前記と同じ)で表される化合物が好ましい。

【0020】

(A)成分のうち式(1)で表される構造を有する(メタ)アクリレートとしては、例えばフェノキシエチル(メタ)アクリレート、フェノキシ-2-メチルエチル(メタ)アクリレート、フェノキシエトキシエチル(メタ)アクリレート、3-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-フェニルフェノキシエチル(メタ)アクリレート、4-フェニルフェノキシエチル(メタ)アクリレート、3-(2-フェニルフェニル)-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、エチレンオキシドを反応させたp-クミルフェノールの(メタ)アクリレート、2-ブロモフェノキシエチル(メタ)アクリレート、4-ブロモフェノキシエチル(メタ)アクリレート、2,4-ジブロモフェノキシエチル(メタ)アクリレート、2,6-ジブロモフェノキシエチル(メタ)アクリレート、2,4,6-トリブロモフェニル(メタ)アクリレート、2,4,6-トリブロモフェノキシエチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。中でも、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、フェノキシエトキシエチル(メタ)アクリレート、エチレンオキシドを反応させたp-クミルフェノールの(メタ)アクリレート、2,4,6-トリブロモフェノキシエチル(メタ)アクリレート等が特に好ましい。

【0021】

また、(A)成分のうち式(2)で表される構造を有する(メタ)アクリレートとしては、エチレンオキシド付加ビスフェノールA(メタ)アクリル酸エステル、エチレンオキシド付加テトラブロモビスフェノールA(メタ)アクリル酸エステル、プロピレンオキシ

ド付加ビスフェノール A (メタ) アクリル酸エステル、プロピレンオキシド付加テトラブロモビスフェノール A (メタ) アクリル酸エステル、ビスフェノール A ジグリシジルエーテルと (メタ) アクリル酸とのエポキシ開環反応で得られるビスフェノール A エポキシ (メタ) アクリレート、テトラブロモビスフェノール A ジグリシジルエーテルと (メタ) アクリル酸とのエポキシ開環反応で得られるテトラブロモビスフェノール A エポキシ (メタ) アクリレート、ビスフェノール F ジグリシジルエーテルと (メタ) アクリル酸とのエポキシ開環反応で得られるビスフェノール F エポキシ (メタ) アクリレート、テトラブロモビスフェノール F ジグリシジルエーテルと (メタ) アクリル酸とのエポキシ開環反応で得られるテトラブロモビスフェノール F エポキシ (メタ) アクリレート等が挙げられる。中でも、エチレンオキシド付加ビスフェノール A (メタ) アクリル酸エステル、エチレンオキシド付加テトラブロモビスフェノール A (メタ) アクリル酸エステル、ビスフェノール A ジグリシジルエーテルと (メタ) アクリル酸とのエポキシ開環反応で得られるビスフェノール A エポキシ (メタ) アクリレート、テトラブロモビスフェノール A エポキシ (メタ) アクリレート等が特に好ましい。

【0022】

式 (1) で表される構造を有する市販品としては、アロニックス M113、M110、M101、M102、M5700、TO-1317 (以上、東亜合成 (株) 製)、ビスコート #192、#193、#220、3BM (以上、大阪有機化学工業 (株) 製)、NK エステル AMP-10G、AMP-20G (以上、新中村化学工業 (株) 製)、ライトアクリレート PO-A、P-200A、エポキシエステル M-600A、ライトエステル PO (以上、共栄社化学 (株) 製)、ニューフロンティア PHE、CEA、PHE-2、BR-30、BR-31、BR-31M、BR-32 (以上、第一工業製薬 (株) 製) 等が挙げられる。

【0023】

式 (2) で表される構造を有する (メタ) アクリレートの市販品としては、ビスコート #700、#540 (以上、大阪有機化学工業 (株) 製)、アロニックス M-208、M-210 (以上、東亜合成 (株) 製)、NK エステル BPE-100、BPE-200、BPE-500、A-BPE-4 (以上、新中村化学 (株) 製)、ライトエステル BP-4EA、BP-4PA、エポキシエステル 3002M、3002A、3000M、3000A (以上、共栄社化学 (株) 製)、KAYARAD R-551、R-712 (以上、日本化薬 (株) 製)、BPE-4、BPE-10、BR-42M (以上、第一工業製薬 (株) 製)、リポキシ VR-77、VR-60、VR-90、SP-1506、SP-1506、SP-1507、SP-1509、SP-1563 (以上、昭和高分子 (株) 製)、ネオポール V779、ネオポール V779MA (日本ユピカ (株) 製) 等が挙げられる。

【0024】

これらの (A) 成分は、単独で用いてもよいし、2 種以上を併用してもよい。

【0025】

(A) 成分は、全組成物中に、40~90 重量%、特に 50~80 重量% 配合されるのが好ましい。配合量の下限は屈折率の点から上記範囲が好ましい。配合量の上限は、粘度と硬化物の耐熱性の両立の点から上記範囲が好ましい。

【0026】

(B) 成分は、(A) と異なる 3 官能以上の (メタ) アクリレートであり、当該 (メタ) アクリレートとしては、3 価以上の多価アルコールの (メタ) アクリレート、例えばトリメチロールプロパンリト (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリオキシエチル (メタ) アクリレート、トリス (2-アクリロイルオキシエチル) イソシアヌレート等が挙げられる。これらは単独でまたは 2 種以上を組み合わせ用いることができる。

【0027】

市販品としては、アロニックス M305、M309、M310、M315、M320、

M350、M360、M408（以上、東亜合成（株）製、ビスコート#295、#300、#360、GPT、3PA、#400（以上、大阪有機化学工業（株）製）、NKエステルTMP T、A-TMP T、A-TMM-3、A-TMM-3L、A-TMMT（以上、新中村化学（株）製）、ライトアクリレートTMP-A、TMP-6EO-3A、PE-3A、PE-4A、DPE-6A（以上、共栄社化学（株）製、KAYARAD PET-30、GPO-303、TMP TA、TPA-320、DPHA、D-310、DPCA-20、DPCA-60（以上、日本化薬（株）製）等が挙げられる。

【0028】

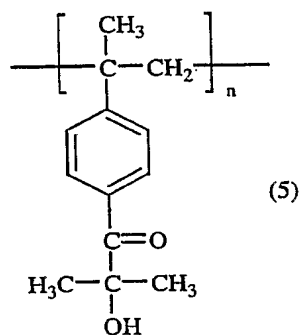
(B) 成分は、全組成物中に、5～15重量%、特に5～10重量%配合されるのが好ましい。配合量の下限は硬化物の耐熱性の点から上記範囲が好ましい。配合量の上限は屈折率の低下防止の点から、上記範囲が好ましい。

【0029】

(C) 成分は、光ラジカル重合開始剤であり、例えばアセトフェノン、アセトフェノンベンジルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、キサントン、フルオレノン、ベンズアルデヒド、フルオレン、アントラキノン、トリフェニルアミン、カルバゾール、3-メチルアセトフェノン、4-クロロベンゾフェノン、4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、ミヒラーケトン、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンジルジメチルケタール、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、チオキサントン、ジエチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノープロパン-1-オン、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド、ビス-(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルペンチルフォスフィンオキシド、下記式(5)で表される開始剤等が挙げられる。

【0030】

【化5】



【0031】

(式中、nは1～5の数を示す)

【0032】

光ラジカル重合開始剤の市販品としては、例えばIrgacure184、369、651、500、819、907、784、2959、CGI1700、CGI1750、CGI11850、CG24-61、Darocur1116、1173（以上、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製）、LucirinLR8728（BASF社製）、ユベクリルP36（UCB社製）、KIP150（ランベルティ社製）等が挙げられる。これらの中で、Irgacure184およびKIP150が好ましく、KIP150は耐熱性改善、反り低減の点で特に好ましい。

【0033】

(C) 成分は、全組成物中に、0.01～10重量%、特に0.5～7重量%配合され

るのが好ましい。配合量の上限は組成物の硬化特性や硬化物の力学特性および光学特性、取り扱い等の点からこの範囲が好ましく、配合量の下限は、硬化速度の低下防止の点からこの範囲が好ましい。

【0034】

(D) 成分は、水酸基価が100以下のポリカーボネートポリオールであり、例えばブタクセルCD220PL（ダイセル化学工業（株）製）等の市販品として入手することができる。ポリオールではあっても、例えば、ポリエーテルポリオールやポリエステルポリオール等のポリカーボネートポリオール以外のポリオールでは、硬化物特性において耐熱性が不十分となり、反りが増加する。

【0035】

(D) 成分の水酸基価は、10～100であることが必要であり、好ましくは20～80であり、さらに好ましくは40～70である。水酸基価が10～100の範囲から外れた場合には、硬化物の耐熱性が劣化し、反りが増加することがある。

【0036】

(D) 成分の分子量には特に制限はないが、分子量が過小であると硬化物の耐熱性が不十分となることがある。分子量が過大であると(D)成分の粘度が高くなりすぎるため扱いにくくなる。このため、(D)成分の数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法による値として、2000～10000であることが好ましい。

【0037】

(D) 成分は、全組成物中に、1～10重量%、特に1～4重量%配合されるのが好ましい。(D)成分の配合量が10重量%を超えると硬化物の屈折率が低下し、1重量%未満であると十分な耐熱性が得られないことがあり、硬化時の反りが増加する。

【0038】

本発明の組成物にはさらに光増感剤を配合することができ、当該光増感剤としては、例えばトリエチルアミン、ジエチルアミン、N-メチルジエタノールアミン、エタノールアミン、4-ジメチルアミノ安息香酸、4-ジメチルアミノ安息香酸メチル、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル等が挙げられ、市販品としては、例えばユベクリルP102、103、104、105（以上、UCB社製）等が挙げられる。

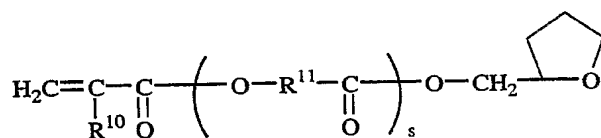
【0039】

本発明では、任意成分として前記(A)～(D)成分以外の、(メタ)アクリロイル基、またはビニル基を含有する化合物（以下、「不飽和モノマー」という）を使用することができる。このような不飽和モノマーとしては、例えばN-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、ビニルイミダゾール、ビニルピリジン等のビニルモノマー；イソボルニル（メタ）アクリレート、ボルニル（メタ）アクリレート、トリシクロデカニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、4-ブチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート、アクリロイルモルホリン、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、アミル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、t-ブチル（メタ）アクリレート、ペンチル（メタ）アクリレート、イソアミル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、ヘプチル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ノニル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、ウンデシル（メタ）アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、イソステアリル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、ブトキシエチル（メタ）アクリレート、エトキシジエチレングリコール（メタ）アクリレー

ト、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、メトキシエチレングリコール（メタ）アクリレート、エトキシエチル（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、ジアセトン（メタ）アクリルアミド、イソブトキシメチル（メタ）アクリルアミド、N, N-ジメチル（メタ）アクリルアミド、t-オクチル（メタ）アクリルアミド、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、7-アミノ-3, 7-ジメチルオクチル（メタ）アクリレート、N, N-ジエチル（メタ）アクリルアミド、N, N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、ヒドロキシブチルビルエーテル、ラウリルビニルエーテル、セチルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテルおよび下記式（6）、（7）

【0040】

【化6】



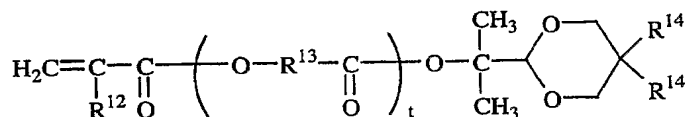
(6)

【0041】

（式中、 R^{10} は水素原子またはメチル基を示し、 R^{11} は炭素数2～8のアルキレン基を示し、 s は1～8の数を示す）

【0042】

【化7】



(7)

【0043】

（式中、 R^{12} および R^{14} はそれぞれ独立して水素原子またはメチル基を示し、 R^{13} は炭素数2～8のアルキレン基を示し、 t は1～8の数を示す）

で表される単官能モノマー等が挙げられるほか、（メタ）アクリロイル基やビニル基を分子中に2つ有する不飽和モノマーとして、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、1, 6-ヘキサジオールジアクリレート、1, 9-ノナンジオールジアクリレートなどのアルキルジオールジアクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレートなどのポリアルキレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、トリシクロデカンメタノールジアクリレート等が挙げられる。中でも、アクリロイルモルホリン、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、1, 6-ヘキサジオールジアクリレート、1, 9-ノナンジオールジアクリレート等が特に好ましい。

【0044】

本発明の硬化性組成物には、さらにウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーを配合してもよい。ウレタン（メタ）アクリレートとしては、例えばポリエチレングリコール、ポリテトラメチルグリコール等のポリエーテルポリオール；コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、フタル酸、テトラヒドロ（無水）フタル酸、ヘキサヒドロ（無水）

フタル酸等の二塩基酸とエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール等のジオールの反応によって得られるポリエステルポリオール；ポリエーカプロラクトン変性ポリオール；ポリメチルバレロラクトン変性ポリオール；エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール等のアルキルポリオール；エチレンオキシド付加ビスフェノールA、プロピレンオキシド付加ビスフェノールA等のビスフェノールA骨格アルキレンオキシド変性ポリオール；エチレンオキシド付加ビスフェノールF、プロピレンオキシド付加ビスフェノールF等のビスフェノールF骨格アルキレンオキシド変性ポリオール、又はそれらの混合物とトリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等の有機ポリイソシアネートと2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート等のヒドロキシ基含有（メタ）アクリレートから製造されるウレタン（メタ）アクリレートオリゴマー等が挙げられる。ウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーは、本発明の硬化性組成物の粘度を適度に保つ上で好ましい。

ウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーの配合量は、本発明の硬化性組成物中に4.99～40重量％が好ましく、4.99～20重量％がさらに好ましい。

【0045】

これら市販品のモノマーとしては、例えばアロニックスM120、M-150、M-156、M-215、M-220、M-225、M-240、M-245、M-270（以上、東亜合成（株）製）、AIB、TBA、LA、LTA、STA、ビスコート#155、IBXA、ビスコート#158、#190、#150、#320、HEA、HPA、ビスコート#2000、#2100、DMA、ビスコート#195、#230、#260、#215、#335HP、#310HP、#310HG、#312（以上、大阪有機化学工業（株）製）、ライトアクリレートIAA、L-A、S-A、BO-A、EC-A、MTG-A、DMP-A、THF-A、IB-XA、HOA、HOP-A、HOA-MPL、HOA-MPE、ライトアクリレート3EG-A、4EG-A、9EG-A、NP-A、1,6HX-A、DCP-A（以上、共栄社化学（株）製）、KAYARAD TC-110S、HDDA、NPGDA、TPGDA、PEG400DA、MANDA、HX-220、HX-620（以上、日本化薬（株）製）、FA-511A、512A、513A（以上、日立化成（株）製）、VP（BASF製）、ACMO、DMAA、DMPAA（以上、興人（株）製）等が挙げられる。

【0046】

ウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーは、（a）ヒドロキシ基含有（メタ）アクリレート、（b）有機ポリイソシアネート及び（c）ポリオールの反応物として得られるものであるが、（a）ヒドロキシ基含有（メタ）アクリレートと（b）有機ポリイソシアネートを反応させた後、次いで（c）ポリオールを反応させた反応物であることが好ましい。

【0047】

本発明の硬化性組成物には、メタクリレート化合物を、組成物中の全アクリル系成分の5～50重量％、好ましくは10～40重量％、さらに好ましくは15～40重量％含有する。メタクリレート化合物の含有量が5重量％以上であると耐熱性の点で好ましく、50重量％以下であると硬化時の反りの点で好ましい。ここで、全アクリル系成分とは、アクリレート化合物とメタクリレート化合物の総和をいう。ここで、全アクリル系成分には、ウレタンアクリレートオリゴマーも含まれるが、不飽和モノマーのうちビニルモノマーやウレタンメタクリレートオリゴマーは含まれない。

【0048】

さらにまた、上記成分以外に必要に応じて各種添加剤として、例えば酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、シランカップリング剤、塗面改良剤、熱重合禁止剤、レベリング剤

、界面活性剤、着色剤、保存安定剤、可塑剤、滑剤、溶媒、フィラー、老化防止剤、濡れ性改良剤、離型剤等を必要に応じて配合することができる。

【0049】

ここで、酸化防止剤としては、例えば Irganox 1010、1035、1076、1222（以上、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製）、Antigen P、3C、FR、GA-80（住友化学工業（株）製）等が挙げられ、紫外線吸収剤としては、例えば Tinuvin P、234、320、326、327、328、329、213（以上、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製）、Seesorb 102、103、110、501、202、712、704（以上、シプロ化成（株）製）等が挙げられ、光安定剤としては、例えば Tinuvin 292、144、622LD（以上、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製）、サノール LS770（三共（株）製）、Sumisorb TM-061（住友化学工業（株）製）等が挙げられ、シランカップリング剤としては、例えば γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-メタアクリロキシプロピルトリメトキシシラン、市販品として、SH6062、6030（以上、東レ・ダウ コーニング・シリコン（株）製）、KBE903、603、403（以上、信越化学工業（株）製）等が挙げられ、塗面改良剤としては、例えばジメチルシロキサンポリエーテル等のシリコン添加剤が挙げられ、市販品としては DC-57、DC-190（以上、ダウ コーニング社製）、SH-28PA、SH-29PA、SH-30PA、SH-190（以上、東レ・ダウ コーニング・シリコン（株）製）、KF351、KF352、KF353、KF354（以上、信越化学工業（株）製）、L-700、L-7002、L-7500、FK-024-90（以上、日本ユニカー（株）製）等が挙げられ、離型剤としてはプライサーフ A208F（第一工業製薬（株）製）等が挙げられる。

【0050】

本発明の組成物は、前記各成分を常法により混合して製造することができる。このようにして調製される本発明の組成物の粘度は、通常 200～50,000 cP/25℃、好ましくは 500～30,000 cP/25℃である。粘度が高すぎると、レンズを製造する際、塗布むらやうねりが生じたり、目的とするレンズ厚を得るのが難しくなり、レンズとしての性能を十分に発揮できない。逆に低すぎるとレンズ厚のコントロールが難しく、一定厚の均一なレンズを形成できない場合がある。

【0051】

本発明の組成物を放射線によって硬化させることにより、得られる硬化物は以下の物性を有するものであることが特に好ましい。一つは、その硬化物の 25℃での屈折率が好ましくは 1.55 以上、より好ましくは 1.56 以上である。屈折率が 1.55 未満であると、本組成物を用いてプリズムレンズシートを形成した場合、十分な正面輝度を確保することができない場合が生ずる。

【0052】

さらに、その硬化物の軟化点は、40℃以上、特に 50℃以上であるのが好ましい。軟化点が 40℃未満の場合は耐熱性が十分でない場合がある。

【実施例】

【0053】

以下に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0054】

実施例 1～2 および比較例 1～4

表 1 記載の各成分を仕込み、液温度を 50～60℃に制御しながら 1 時間攪拌し、粘度 500～10000 cP/25℃の液状硬化性組成物を得た。表 1 に記載の各成分の添加量は、重量部である。

表 1 のウレタンアクリレートは、以下の方法により合成した。攪拌機を備えた反応容器に 2,4-トリレンジイソシアネート 35.47 重量%、ジラウリル酸ジ-n-ブチル錫

0.08重量%、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール0.02重量%を仕込んだ。攪拌しながら温度が30℃以下に保たれるように2-ヒドロキシエチルアクリレート23.65重量%を滴下した。滴下終了後、30℃で1時間反応させた。次に、ビスフェノールAエチレンオキシド付加ジオール（エチレンオキシド構造単位の数=4；平均分子量=400）を40.77重量%加え、50～70℃で2時間反応を続けた。残留イソシアネートが0.1重量%以下になった時を反応終了とした。

【0055】

<評価法>

1. 屈折率の測定

ガラス板上にアプリケーションバーを用いて液状硬化性組成物を塗布し、それに空気雰囲気下、1.0 J/cm²の紫外線を照射し、厚さ200 μmの硬化膜を得た。JIS K 7105に従い、アタゴ（株）製アッペ屈折計を用いて、この硬化膜の25℃における屈折率を測定した。

【0056】

2. 透明性評価

125 μm厚のポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム上にアプリケーションバーを用いて液状硬化性組成物を40 μm厚になるように塗布し、それに窒素雰囲気下、250 mJ/cm²の紫外線を照射し、硬化膜を得た。得られた硬化膜の透明性を目視にて観察し、異物、塗りムラ、はじき、白濁、失透等の異常発生の有無を判定した。これらの異常のいずれも見られない場合を○、いずれか一つでも見られる場合を×とした。

【0057】

3. 耐熱性評価

透明性評価と同様にして、硬化膜を得た。次いで、本サンプルを1 cm角にカットし、セイコー電子工業製熱機械分析装置（TMA）を用いて、温度を変えながら試験片に5 mmφの円柱状の石英棒を20 gfの荷重で押し付け、試験片厚の変位量を測定した。この際、昇温速度を5℃/分とした。変位量は昇温とともに増加するが、減少に転じる変曲点を軟化点として測定した。変曲点が50℃未満であると、本硬化性組成物でレンズシートを作製した場合、高温でレンズ形状が変形し不具合が生じる恐れがあるため「×」とし、50℃以上60℃未満の場合を「○」、60℃以上の場合を「◎」とした。

本測定は紫外線の照射直後、硬化膜をさらに60℃で3日間加熱した後に行った。

【0058】

4. 反り測定

透明性評価と同様にして、硬化膜を得た。次いで、本サンプルを8 cm角にカットし、硬化塗膜を上面にして平坦な机の上に置き、机からのサンプル四隅の高さを測定し、その平均値を反り量と定義した。反り量が20 mmを超えると、本硬化性組成物でレンズシートを作製した場合、レンズがカーブし、輝度などの光学特性に問題が生じる恐れがあるため「×」とし、20 mm以下である場合を「○」、10 mm以下である場合を「◎」とした。

本測定は紫外線の照射直後、および硬化膜を60℃で3日間加熱した後に85℃で30分再加熱した直後に行った。

【0059】

得られた結果を表1に示す。

【0060】

【表 1】

		実施例		比較例			
		1	2	1	2	3	4
(A)成分	ネオポールV779MA	35	35	35	35	35	
	ネオポールV779						35
	ニューフロンティアPHE	15.5	15.5	15.5	15.5	15.5	15.5
	ニューフロンティアBR-31	13	13	13	13	13	13
(B)成分	アロニックスM315	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5
(C)成分	Irgacure184	3	3	3	3	3	3
(D)成分	プラクセルCD220PL	2	5				2
その他の成分	1, 9-ノナンジオールジアクリレート	5	5	5	5	5	5
	アクリロイルモルホリン	16	16	16	16	16	16
	ウレタンアクリレート	10	10	10	10	10	10
	プラクセルCD210PL				2		
	DA2000					2	
全アクリル系成分中のメタクリレート化合物(重量%)		35	35	35	35	35	0
合計量		105	108	103	105	105	105
硬化物物性	屈折率	1.57	1.50	1.57	1.57	1.57	1.57
	透明性	○	○	○	○	○	○
	耐熱性						
	UV照射後	○	○	○	○	○	○
	加熱処理後	◎	◎	○	○	○	○
	反り						
	製造後(加工工程含む) +85℃×30分直後	◎	◎	○	○	○	○

【0061】

ネオポールV779 (日本ユピカ (株) 製) : テトラブロモビスフェノールAエポキシアクリレート、

ネオポールV779MA (日本ユピカ (株) 製) : テトラブロモビスフェノールAエポキシメタアクリレート、

ニューフロンティアPHE (第一工業製薬 (株) 製) : フェノキシエチルアクリレート、

ニューフロンティアBR-31 (第一工業製薬 (株) 製) : トリブロモフェノキシエチルアクリレート、

アロニックスM315 (東亜合成 (株) 製) : トリス (アクリロイルエチル) イソシアヌレート、

Irgacure184 (チバ・スペシャリティ・ケミカルズ製) : 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、

プラクセルCD220PL (ダイセル化学工業 (株) 製) : ポリカーボネートジオール (水酸基価51~61)

プラクセルCD210PL (ダイセル化学工業 (株) 製) : ポリカーボネートジオール (水酸基価107~117)

DA2000 (日本油脂 (株) 製) : ポリエーテルジオール

【0062】

表1より、本発明の(A)、(B)および(C)成分を含有する組成物の硬化物は、耐熱性に優れ、かつ反りと変形が小さく、さらに屈折率が1.55以上と高く、特に光学部材として有用であることがわかる。

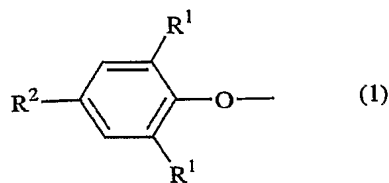
【書類名】 要約書

【要約】

【解決手段】 次の成分 (A) ~ (D) :

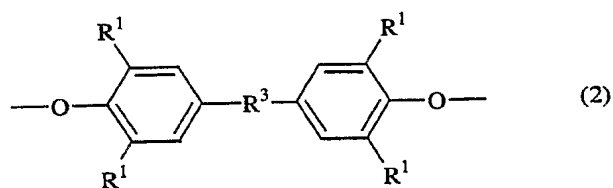
(A) 式 (1)

【化 1】



および式 (2)

【化 2】



(式 (1) および式 (2) において R^1 は水素原子、またはフッ素を除くハロゲン原子を示し、 R^2 は水素原子、フッ素を除くハロゲン原子、 $\text{Ph}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $\text{Ph}-$ 、または炭素数 1 ~ 20 のアルキル基を示し、 R^3 は $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{S}-$ または $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ を示す)

で表される構造を有する (メタ) アクリレートのうち少なくとも一種、

(B) (A) と異なる 3 官能以上の (メタ) アクリレート、

(C) 光ラジカル重合開始剤、

(D) 水酸基価が 10 ~ 100 のポリカーボネートポリオール

を含有し、かつ、組成物中の全アクリル系成分の 5 ~ 50 重量% がメタクリレート化合物である光硬化性組成物。

【効果】 本発明の光硬化性組成物から得られる硬化物は、高屈折率を保持しつつ、耐熱性に優れ、かつ変形が小さいので、プリズムレンズシート等の光学部材として特に有用である。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-408025
受付番号	50302011774
書類名	特許願
担当官	第三担当上席 0092
作成日	平成15年12月 8日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成15年12月 5日

特願 2 0 0 3 - 4 0 8 0 2 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 4 1 7 8]

1. 変更年月日

2 0 0 3 年 9 月 1 日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号

氏 名

J S R 株式会社

特願 2 0 0 3 - 4 0 8 0 2 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[5 9 2 1 0 9 7 3 2]

1. 変更年月日

2 0 0 1 年 5 月 1 0 日

[変更理由]

住所変更

住 所

茨城県新治郡新治村大字沢辺 5 7 番地 1

氏 名

日本特殊コーティング株式会社